

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Анастасии Васильевны Шавериной "Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертационная работа А.В. Шавериной посвящена разработке и совершенствованию методик анализа кремния, германия и их оксидов методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Следует отметить, что методу АЭС-ИСП уже более 40 лет. Первые спектрометры появились еще в начале 70-х годов прошлого века, а через 10 лет в аналитических лабораториях развитых стран работало уже более 5000 таких приборов. К настоящему времени количество работающих АЭС-ИСП спектрометров, увеличилось в разы, и метод действительно стал одним из ведущих методов многоэлементного анализа благодаря сравнительной простоте и доступности оборудования и достаточно хорошим метрологическим характеристикам. Широкое распространение метод получил при решении задач одновременного определения широкого круга элементов при их содержании от $n \cdot 10^0$ мкг/дм³ до $n \cdot 10^3$ мг/дм³ в случае анализа растворов и от $n \cdot 10^0$ до $n \cdot 10^{-4}$ % масс. в анализе различных твердых образцов. Для определения более низких содержаний примесных элементов в настоящее время обычно используют более сложные, но и более чувствительные методы, например, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). В этой связи исследования, направленные на снижение пределов определения примесных элементов в методе АЭС-ИСП, позволяющие в ряде случаев заменить достаточно сложный и затратный метод МС-ИСП на более простой метод, безусловно, представляют большой практический интерес. Важно отметить и то, что в качестве анализируемых основ выбраны такие важные для современной промышленности материалы, как кремний и германий. По этим причинам диссертация А.В. Шавериной, посвященная снижению пределов определения при многоэлементном анализе кремния и германия и выполненная на современном атомно-эмиссионном спектрометре интересна как с научной стороны, так и с точки зрения практической значимости.

Диссертационная работа А.В. Шавериной состоит из введения, обзора литературы (глава 1), 3 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (158 библиографических ссылок). Диссертация изложена на 141 страницах машинописного текста, содержит 7 рисунков и 23 таблиц.

В главе I приведен подробный обзор литературы по использованию нейтронно-активационного, масс-спектрального с различными источниками ионизации, атомно-эмиссионного с различными источниками эмиссии и атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией методов анализа кремния, германия и их оксидов. Подробно описаны методики прямого анализа этих основ, требующие минимальной пробоподготовки, приведен перечень определяемых элементов и достигнутые пределы их определения. Описаны и достаточно сложные методики, включающие отделение определяемых элементов и последующий анализ полученного концентрата подходящим аналитическим методом. Поскольку задача контроля чистоты кремния и германия существует уже на протяжении нескольких десятилетий, то для ее решения, как правило, были использованы наиболее чувствительные инструментальные методы и приборы, существовавшие в годы разработки описанных методик. Что объединяет эти методики, так это процедуры пробоподготовки, которые с середины прошлого века практически не изменились. По-прежнему, в основе большинства методик анализа лежит растворение кремния и оксида кремния в смесях кислот на основе фтористоводородной и азотной, а германия и оксида германия - в смесях на основе хлористоводородной и азотной кислот. А для отделения примесных элементов от основы используют высокую летучесть галогенидов кремния и германия. Меняется лишь аппаратное оформление этих процедур. Так, например, если 30-40 лет назад для растворения с одновременной отгонкой основы при анализе кремния использовали автоклавы с резистивным нагревом, то в последних работах были использован микроволновый нагрев. Последний, разумеется, существенно ускоряет процесс отделения, но в то же время требует большего количества реактивов. Тем не менее, в обоих случаях достигается требуемая степень разделения.

Во второй главе описаны используемые в работе реактивы, стандартные образцы, лабораторная посуда, основное и вспомогательное оборудование.

Третья глава посвящена разработке инструментальных АЭС-ИСП методик анализа кремния, германия и их оксидов. Обсуждены основные проблемы, связанные со спектральными интерференциями и матричным эффектом. Причем, под матричным эффектом, как мне представляется, необходимо понимать совокупность процессов (получение первичного аэрозоля, его транспорт и сепарация, процессы атомизации и ионизации в аргоновой плазме), приводящих к подавлению, а в некоторых случаях и к повышению эмиссионного сигнала аналита в присутствии основных компонентов анализируемого раствора, по сравнению с сигналом этого же аналита в отсутствие основы. Выбраны спектральные линии, позволяющие определять 29 элементов в кремнии и оксиде кремния и 42 элемента в германии и оксиде германия. Проведены модельные эксперименты по количественной оценке влияния содержания основы в растворе на изменение интенсивности выбранных спектральных линий. Приведены методики анализа кремния, германия и их оксидов.

В **четвертой главе** описаны три разработанные методики анализа кремния, германия и их оксидов, основанные на предварительном концентрировании примесных элементов, и последующем АЭС-ИСП анализе концентрата. В основе первых двух методик лежит стандартное кислотное растворение образцов в соответствующих кислотах и последующая отгонка основы в виде галогенидов в открытой системе. Методики позволяют определять 44 примесных элемента в кремнии, германии и их оксидах с пределами определения от $8 \cdot 10^{-6} + 1 \cdot 10^{-8}$ % масс. и хорошей внутрилабораторной прецизионностью не превышающей 5-15 %. Кроме того, представлена разработанная методика анализа кремния, в которой процедура растворения кремния объединена с его одновременной отгонкой в закрытой системе, (парофазное вскрытие и концентрирование), что позволяет в несколько раз снизить пределы определения, хотя при этом и сужается круг определяемых элементов. Предложена конструкция и изготовлен специальный вкладыш для автоклава для этого способа разложения кремния.

И, наконец, в разделе **выводы** суммированы результаты проведенных исследований, позволившие разработать комплекс методик АЭС-ИСП анализа кремния, германия и их оксидов различной сложности отличающийся кругом определяемых элементов и достигнутыми пределами определения.

К содержанию диссертации имеется несколько замечаний.

1. В качестве научной новизны предлагается комплекс разработанных АЭС-ИСП методик. На мой взгляд, это является содержанием раздела практическая значимость данной работы, а в качестве научной новизны необходимо было привести данные по исследованиям, позволившим её создать. Кроме того, в разделе научная новизна приводится следующее положение *«Предложен способ концентрирования микропримесей в микроволновой печи и разработан специальный вкладыш для стандартных автоклавов с возможностью загрузки 3-х проб и постановки контрольного опыта и возможностью контроля температуры и давления»*. А в разделе практическая значимость это же положение снова повторяется.

2. Используемая терминология и определения иногда не соответствуют общепринятым. Например, в разделе 1.1.1 (стр.16 и далее) приводится следующее определение нейтронно-активационного анализа: *«Нейтронно-активационный анализ (НАА) – метод анализа состава вещества, основанный на наведении радиоактивности и последующем ее измерении. Образец подвергается бомбардировке нейтронами, в результате чего образуются элементы с радиоактивными изотопами, обладающими коротким периодом полураспада...»*. Далее в этом же разделе используется такие термины как: *«ядерные трансмутации»*, *«полный спад активности изотопа»* *«активный галлий»* и т.д. На мой взгляд, подобные определения и термины допустимы в научно-популярной литературе (например, https://ru.wikipedia.org/wiki/Нейтронно-активационный_анализ), но никак не в диссертации. Тем более что, не так давно ИНХ СО РАН был одним из лидеров в использовании метода НАА в анализе чистых веществ. Под руководством И.Г. Юделевича и Э.Н. Гильберта выполнено много интересных работ и защищена не одна диссертация по использованию этого метода. В частности, диссертация Гольдштейн М.М. (а не Гольдшьейн, как указано в [14]) посвящена как раз НАА анализу кремния и германия, а также других чистых веществ. Также необходимо отметить, что именно НАА, а не искровая масс-спектрометрия (стр.19) обладает таким важным преимуществом перед другими аналитическими методами, как отсутствие поправки на контрольный (холостой) опыт. И заканчивая вопрос о терминологии, должен отметить, что Mo, Nb, Ta, Ti, V, W и Zr не являются переходными металлами, а Fe, Ni, Cu, Cr – тяжелыми, как указано на стр.38.

3. Стр. 39. ГОСТ 26239.0-84 не регламентирует методы анализа для определения чистоты кремния полупроводникового, исходных продуктов для его получения и кварца, а лишь устанавливает общие требования к методам анализа.

4. Стр.41-42. Подробно описана методика анализа кремниевых пластин с использованием искровой МС с предварительным концентрированием примесных элементов в каплю травильного раствора, разработанная в 80-е годы прошлого века А.И. Сапрыкиным и др. Однако, отсутствуют ссылки на похожий и широко используемый в микроэлектронике до настоящего времени метод VPD (Vapor Phase Decomposition) для определения пригодности кремниевых пластин. Метод основан на обработке поверхности кремниевой пластины парами HF, последующем переводе продуктов реакции в каплю раствора и ее анализ методом МС-ИСП. Например, работа E.J. Ferrero, D. Posey «Improving the detection limits for vapor phase decomposition-inductively coupled plasma mass spectrometry (VPD-ICP-MS) analysis» (JAAS. 2002. Vol. 17. P. 1194–1201).

5. Стр. 50. Утверждение о спектральных помехах при МС-ИСП анализе кремния было бы справедливо 20 лет тому назад для спектрометров первого поколения. Современные квадрупольные спектрометры имеют столкновительно/реакционные ячейки, которые позволяют эффективно решать эти проблемы. Основная причина использования концентрирования при МС-ИСП анализе кремния – матричный эффект. Хотя и здесь за последние годы достигнут серьезный прогресс. Поэтому не могу согласиться с большей частью выводов к разделу 1.2.4 (стр. 53-54).

6. Главы 3 и 4. Выбор аналитических линий при анализе кремния и германия.

Из текста диссертации нет ясности, каким образом был проведен выбор аналитических линий для определения примесных элементов. При анализе германия выбрано 42 спектральные линии, позволяющие определять 42 элемента без спектральных помех. При этом 37 линий являются первой или второй наиболее интенсивными линиями, предлагаемыми программным обеспечением спектрометра iTEVA при создании любого нового метода, а остальные также находятся в этом списке на 3 или 4 позициях. Означает ли это, что спектральные помехи при анализе германия незначимы? Для кремния выбрано 29 спектральных линий, позволяющих определять только 29 элементов без спектральных помех. При этом 21 линия являются первой или второй наиболее интенсивной линией, предлагаемой программой, еще 5 находятся в этом списке на 3-4 позициях и лишь три (для V, Ni и Pb) находятся в основной базе спектральных линий спектрометра. Как проходил поиск пригодных спектральных линий для остальных 15 элементов, не попавших в список определяемых, не описано. Также не совсем понятно, почему для определения

использовали только одну спектральную линию для каждого примесного элемента? Современные спектрометры с матричным детектором предоставляют прекрасную возможность (с точки зрения учета возможных спектральных помех, как от основы, так и от других примесных элементов) использовать одновременно несколько спектральных линий для каждого элемента. И, наконец, в разделе 4.1.2. (выбор аналитических линий для методик с концентрированием) написано, что для определения были выбраны наиболее чувствительные линии, что вполне логично. Однако для некоторых элементов это далеко не так, если сравнить данные таблиц 6 и 13. Например, интенсивность линии Pb (220,353 нм), которая использована для определения свинца в присутствии основы, почти в 4 раза выше интенсивности линии Pb (280,199 нм), используемой после концентрирования. Аналогичная ситуация для V, Cr, Fe, Cu, Zn, Sr, Pd, La, Hf и W. Причины такого выбора мне не ясны.

7. При разработке методик анализа растворов содержащих основы, были использованы стандартные режимы работы спектрометра, без варьирования каких либо параметров. Более того, на стр. 85 написано: *«Известны попытки связать поведение аналитических сигналов элементов-примесей при изменении ряда характеристик источника ионизации (для ИСП меняли мощность, расход аргона [154]) с физическими характеристиками линий эмиссии, однако однозначного объяснения найдено не было»*. Трудно согласиться с этим утверждением, так как в настоящее время поиск устойчивых условий "robust conditions" работы АЭС-ИСП спектрометра при анализе сложных растворов является одним из перспективных направлений развития метода.

8. Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) в работе использовали формулу: $C_{min} = C_{к.о.} + 3s$, где $C_{к.о.}$ – концентрация аналита в контрольном опыте, s – стандартное отклонение $C_{к.о.}$. На мой взгляд, представленная формула позволяет оценить нижнюю границу определяемых содержаний, а предел обнаружения (ПО) обычно рассчитывают как $ПО = 3s$.

9. В работе предложен способ концентрирования примесных элементов в микроволновой печи и разработан специальный вкладыш для стандартных автоклавов, однако в тексте нет пояснений, в чем новизна предложенного подхода концентрирования и в конструкции вкладыша.

Несмотря на сделанные замечания следует отметить, что диссертационная работа А.В. Шавериной написана понятным языком, текст сопровождается большим

количеством таблиц и рисунков, и позволяет сделать вывод о том, что поставленные вопросы решены на высоком уровне с использованием современного оборудования, а полученные результаты представляют интерес в научном, и, особенно, в практическом плане. Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям, изложенным в диссертации. Материалы исследований освещены в реферируемых журналах и доложены на конференциях.

В целом следует отметить что, диссертация А.В. Шавериной "Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов" является законченной научно-квалификационной работой выполненной на высоком научном уровне, в которой содержится решение задачи многоэлементного анализа кремния и германия методом АЭС-ИСП, имеющей существенное значение для аналитической химии. Диссертация А.В. Шавериной отвечает требованиям специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Официальный оппонент

Василий Константинович Карандашев

к.х.н., зав.лаб. ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа

ФГБУН "Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук" (ИПТМ РАН)

142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

тел. + 7(496) 5244269

e-mail karan@iptm.ru



Подпись В.К. Карандашева заверяю:

Ученый секретарь ИПТМ РАН

д.ф.-м.н. А.Н. Федь

26 мая 2016 г.

